

## Filter material

**Patent number:** DE2947971  
**Publication date:** 1980-06-12  
**Inventor:** SIREN MATTI JUHANI  
**Applicant:** SIREN M J O  
**Classification:**  
- international: **A24D3/08; A24D3/16; A24D3/00;** (IPC1-7): B01D39/14;  
A24B15/027  
- european: A24D3/08; A24D3/16  
**Application number:** DE19792947971 19791128  
**Priority number(s):** FI19780003678 19781130; SE19780012935 19781215

### Also published as:

 US4350173 (A1)  
 NL7908701 (A)  
 GB2041210 (A)  
 FR2442649 (A1)  
 DD148186 (A)

more >>

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE2947971

Abstract of corresponding document: **US4350173**

A filter material for removing at least one given substance from an at least substantially gaseous medium, such as tobacco smoke, comprises a cross-linked carbohydrate polymer which is swellable to a given degree and which has the form of an open-pore three-dimensional micro-porous network, there being substantially uniformly distributed therein at least one agent able to remove said substance in a substantially selective manner from the medium passing through the filter.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

Int. Cl. 1 - Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

**B 01 D 39/14**

A 24 B 15/027

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

**Behördeneigentum**

# Offenlegungsschrift **29 47 971**

Aktenzeichen: P 29 47 971.8

Anmeldetag: 28. 11. 79

Offenlegungstag: 12. 6. 80

Unionspriorität:

30. 11. 78 Finnland 783878

15. 12. 78 Schweden 7812835

Bezeichnung: Filtermaterial

Anmelder: Siren, Matti Juhani, Zürich (Schweiz)

Vertreter: Puschmann, H., Pat.-Anw., 8000 München

Erfinder: gleich Anmelder

2947971

Matti Juhani Sirén  
Gartenstraße 15  
CH-8002 Zürich/Schweiz

München, 26.11.1979  
Pu/rei

P 716/79

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Filtermaterial zur Entfernung wenigstens einer vorbestimmten Substanz aus einem im wesentlichen gasförmigen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Filtermaterial ein vernetztes Kohlehydratpolymer, vorzugsweise eine vernetzte Polyhexose oder ein vernetztes Polyhexosederivat, umfaßt, welches in einem vorbestimmten Ausmaß quellfähig ist und die Form eines mikroporösen Netzwerkes mit durch die vernetzte Molekülstruktur des Kohlehydratpolymers bedingten, den Gasdurchtritt ermöglichenden Poren aufweist, in welchem wenigstens ein Mittel gleichmäßig ver-

030024/0770

ORIGINAL INSPECTED

teilt ist, durch das sich die jeweilige Substanz beim Durchströmen des Filters im wesentlichen selektiv aus dem gasförmigen Medium entfernen läßt.

2. Filtermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyhexose oder das Polyhexosederivat aus natürlichen Kohlehydratpolymeren, wie Cellulose, Stärke oder Insulin, oder synthetischen Kohlehydratpolymeren, wie Dextran, oder aus Gemischen hiervon besteht oder von solchen Polymeren abstammt.

3. Filtermaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Filter- oder auch Trägermaterial in einer Flüssigkeit quellbar ist, die ebenfalls in dem zu filternden Medium in flüssiger oder dampfförmiger Form vorhanden ist.

4. Filtermaterial nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel wenigstens ein Metall der Gruppe Ca, Mg, Ba, Al, Cu, der Übergangsmetalle oder der Alkalimetalle enthält.

5. Filtermaterial nach Anspruch 1 bis 4, vorzugsweise zur Entfernung von Cadmium enthaltenden Substanzen aus einem im wesentlichen gasförmigen Medium, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel wenigstens eine Calciumverbindung, zweckmäßigerweise in Form eines freien anorganischen Calciumsalzes, enthält.

6. Filtermaterial nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel Eisen und/oder Kupfer in einer katalytisch aktiven Gruppe in einem Reduktions-Oxidations-System enthält.

030024/0770

7. Filtermaterial nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es die Form einzelner oder gegenseitig gebundener Teilchen oder Granulate mit vorbestimmter Form hat, deren Poren darin gleichförmig verteilt sind und sich durch die Teilchen oder Granulate von Oberfläche zu Oberfläche erstrecken.
8. Filtermaterial nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es in Kombination oder im Gemisch mit Teilchen oder Granulaten aus einem porösen Material vorliegt, das lediglich aus einem vernetzten Polymer besteht.
9. Filtermaterial nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es in Kombination oder im Gemisch mit Teilchen oder Granulaten aus Aktivkohle, zweckmäßigerweise einer durch Pyrolyse und Aktivierung eines Materials gemäß Anspruch 1 bis 7 erhaltenen Aktivkohle, vorliegt.
10. Filtermaterial nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine bestimmte Prozentmenge der Teilchen oder Granulate mit einer semipermablen Schicht aus organischem Material, beispielsweise einer Schicht aus Celluloseacetat, überzogen ist.
11. Filter, insbesondere zum Filtern von Tabakrauch, dadurch gekennzeichnet, daß er als Filtermaterial ein Filtermaterial nach Anspruch 1 bis 10 enthält.
12. Verwendung des Filtermaterials nach Anspruch 1 bis 10 zum Filtern eines im wesentlichen gasförmigen Mediums, wie insbesondere Tabakrauch.

Matti Juhani Sirén  
Gartenstraße 15  
CH-8002 Zürich/Schweiz

München, 26.11.1979  
Pu/rei  
P 716/79

#### Filtermaterial

Die Erfindung bezieht sich auf ein Filtermaterial zur Entfernung wenigstens einer vorbestimmten Substanz aus einem im wesentlichen gasförmigen Medium.

Weiter ist die Erfindung auch auf Filter, die ein solches Filtermaterial enthalten, sowie auf die Verwendung eines derartigen Filtermaterials gerichtet.

In den letzten Jahren wurde eine große Anzahl verschiedener Filterkonstruktionen und Filtermaterialien zum Filtern von Tabakrauch und sonstigen im wesentlichen gasförmigen Medien vorgeschlagen.

Eines der Ziele bei der Herstellung von Zigaretten ist es, dafür zu sorgen, daß der Teil des Zigarettenrauchs, der inhaliert wird, bestimmte optimierte Grenzwerte an schädlichen Substanzen, wie Teer, Nikotin oder Kohlenmonoxid, nicht

030024/0770

übersteigt. Dieses Ziel hat bei der Herstellung von Zigaretten zu ernsthaften Problemen geführt, da die Konzentration an beispielsweise Teer, Nikotin oder Kohlenmonoxid beispielsweise von der Auswahl des entsprechenden Rohtabaks, der Herkunft des entsprechenden Tabaks oder seinen Lagerungsbedingungen abhängt. Dieses Problem wird noch größer, wenn man das Spektrum der verschiedenen Faktoren in Betracht zieht, die verschiedene Tabakernten aus den gleichen Anbaugebieten hinsichtlich der schädlichen Substanzen, wie beispielsweise von Cadmium, beeinflussen. Weiter ist in diesem Zusammenhang auch zu beachten, daß ein Zigarettenrauch nach dem Durchströmen eines Filters auch noch aromatische Substanzen und andere angenehme Komponenten in geeigneten Mengen und Anteilen enthalten soll.

Die bekannten Filtermaterialien zur Abtrennung schädlicher Substanzen aus Tabakrauch sind jedoch alles andere als befriedigend. Dies ist verständlich, wenn man sich die schwierigen Filterbedingungen vor Augen hält, die beispielsweise beim Filtern von Tabakrauch vorherrschen. Tabakrauch läßt sich als Aerosol ansehen und enthält  $10^3$  bis  $10^{10}$  Teilchen pro  $\text{cm}^3$ , wobei der Teilchendurchmesser von weniger als  $0,1 \mu\text{m}$  bis zu etwa  $1 \mu\text{m}$  schwankt und der mittlere Teilchendurchmesser unter normalen Bedingungen zwischen  $0,5$  und  $0,6 \mu\text{m}$  liegt. Die von diesen Teilchen im Rauch gebildete Teilchenphase macht etwa 5 bis 10 % des Gewichts des Rauches aus, während die restlichen etwa 90 bis 95 % des Rauches aus einer Gasphase aus vorwiegend Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid bestehen. Die Geschwindigkeit, mit der der Rauch durch einen Zigarettenfilter strömt, kann bis zu etwa 35 cm pro Sekunde betragen, und die Verweilzeit des Rauches, während der der Rauch mit dem Filtermaterial in Kontakt gebracht werden kann, liegt demnach in der Größenordnung von lediglich etwa 0,04 Sekunden, und zwar bei einem Zigaretten-

030024/0770

filter normaler Länge. Die Temperatur des den Filter erreichenden Zigarettenrauchs erhöht sich mit zunehmender Annäherung der brennenden Spitze an den Filter von etwa Raumtemperatur bis zu 75 bis 90°C.

Die modernen Tabakfiltermaterialien enthalten gewöhnlich beispielsweise ein gasdurchlässiges organisches Material, in erster Linie Celluloseacetatfasern, oder Aktivkohle.

Vielfach werden auch Kombinationen dieser Materialien eingesetzt. Bei Verwendung eines herkömmlichen organischen Filtermaterials werden die Teilchen aus dem Tabakrauch durch im wesentlichen mechanische Prozesse entfernt, da sich durch ein derartiges Material keine in der Gasphase vorhandenen schädlichen Substanzen entfernen lassen.

Die Wirkungsweise von Filtern auf Basis von Celluloseesterfasern beruht im allgemeinen in einem Einfangen eines Teils des Teilchenmaterials im Rauch, der die Fasern durchströmt. Eine Kräuselung oder ähnliche Deformation der Fasern im Filter führt zu einer Erhöhung der Oberfläche der Fasern, die die Kontaktflächen für den Rauch bilden. Durch Filter, die lediglich aus solchen Fasern bestehen, lassen sich daher aus Tabakrauch keine nennenswerten Mengen an in der Gasphase vorhandenen unerwünschten Bestandteilen entfernen.

Zur Erzielung einer wirksameren Aufnahme von Teilchenmaterial durch Fasern hat man die bei Filtern verwendeten Synthesefasern auch schon mit verschiedenen Substanzen behandelt.

Versuche dieser Art haben die an sich gewünschte Wirkung jedoch leider nicht ergeben.

030024/0770



Der Einsatz von Aktivkohle hat insofern zu bestimmten Vorteilen geführt, als sich durch Aktivkohle störende Substanzen adsorbieren lassen, die in einer Gasphase vorhanden sind. Ein Nachteil von Aktivkohlefiltern ist jedoch ihre niedrige Selektivität. Solche Filter adsorbieren aus der Gasphase daher auch Aromasubstanzen und Nikotinverbindungen, nämlich Verbindungen, die ein Raucher braucht und haben möchte, so daß sich hierdurch ein erhöhter Verbrauch an Tabak und Zigaretten ergeben kann. Infolgedessen sind der Menge an Aktivkohle in beispielsweise einem Zigarettenfilter Grenzen gesetzt, so daß die Fähigkeit des Filters zur Adsorption anderer unerwünschter Bestandteile im Tabakrauch ebenfalls begrenzt ist.

Durch Erhöhung der Menge an Aktivkohle in einem Zigarettenfilter lassen sich natürlich ausreichende Mengen bestimmter schädlicher Substanzen entfernen, wobei sich jedoch gleichzeitig auch der Saugwiderstand des Filters erhöht, was in erster Linie auf die taschenartigen Poren der Aktivkohle zurückzuführen ist. Gleichzeitig wird jedoch die Rauchphase durch einen Kohlegeruch verunreinigt.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Filtern wurde zum Zwecke eines Filterns von Tabakrauch und anderen, im wesentlichen gasförmigen Medien auch der Einsatz von Filterkonstruktionen und Filtermaterialien vorgeschlagen, die als aktives Medium organische Substanzen enthalten, wie Gruppen bestimmter Metalle und/oder organischer Salze. Diese Medien wirken entweder direkt als Filtermaterial oder sind an ein entsprechendes Trägermaterial gebunden, wie Aktivkohle, verschiedene Faserarten, Cellulose oder Cellulosederivate. Diese Filterkonstruktionen und Filtermaterialien haben sich jedoch nicht als sehr erfolgreich erwiesen, da man während der kurzen Kon-

030024/0770

taktzeit zwischen dem Filtermaterial und dem gasförmigen Medium ein hohes Ausmaß an Wirksamkeit braucht und da dem zur Unterbringung des Filtermaterials verfügbaren Raum Grenzen gesetzt sind, wie dies beispielsweise bei Zigarettenfiltern der Fall ist.

Ein wesentlicher Nachteil der bisher verwendeten Filteranordnungen und Filtersubstanzen beruht auf der Tatsache, daß ihre aktive Oberfläche für eine entsprechend wirksame Filtrierung und eine gleichzeitige Einarbeitung oder Infiltration wirksamer Mittel nicht genügend groß ist. Infolgedessen wurde bereits versucht, das Filtervermögen entsprechend zu erhöhen. Diese Versuche führten unter anderem zum Einsatz sogenannter Plastizide, mittels derer sich Celluloseacetatfasern oder verschiedene Faserstruktureinheiten unter Bildung eines Netzwerks verbinden lassen. Diese Versuche sind jedoch ebenfalls gescheitert, da hierdurch bestenfalls ein Netzwerksystem in Makromaßstab aus kleinen dreidimensionalen Oberflächen, nämlich ein Netzwerksystem aus im wesentlichen Bindungen zwischen einzelnen Fasern, gebildet werden konnte.

Durch entsprechende Behandlung von Cellulose oder Celluloseschaum, Bilden einer wäßrigen Aufschlammung von Cellulosefasern und anschließende Behandlung der hierdurch erhaltenen Masse mit einem wasserfesten Polymerisatfilm läßt sich beispielsweise eine Art eines dreidimensionalen Netzwerks in Form eines daunenartigen Produkts bilden, das jedoch keine vorbestimmten dreidimensionalen Hohlräume enthält, sondern stattdessen über ein Spektrum an Hohlräumen und Zwischenräumen verschiedener Größen verfügt, die nicht mit gleich großen Poren gleichzusetzen sind, welche sich in gleichförmiger Verteilung von Oberfläche zu Oberfläche erstrecken.

030024/0770

Für entsprechende Filter braucht man jedoch Quervernetzungen zwischen polymerisierten Molekülen oder Molekularstrukturen, damit sich eine hochwirksame kapillar- und netzwerkartige Matrix ergibt, die in einer Weise gebildet wird, daß sich hierdurch durch Wahl des jeweiligen Vernetzungsgrads die dreidimensionale Struktur der kapillarartigen Netzwerkmatrix (nämlich ihr Kapillarsystem) vorbestimmen läßt.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung eines neuen und vorteilhaften Filtermaterials, durch das sich die oben erwähnten Nachteile der bisher bekannten diesbezüglichen Materialien praktisch vermeiden lassen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Filtermaterial, durch das sich aus einem gasförmigen oder praktisch gasförmigen Medium, insbesondere Tabakrauch, wenigstens eine vorbestimmte Substanz, insbesondere Cadmiumverbindungen und/oder Kohlenmonoxid, entfernen läßt, das aus einem vernetzten polymeren Trägermaterial besteht, welches in einem vorbestimmten Ausmaß quellfähig ist und die Form eines offenporigen dreidimensionalen Netzwerks hat, in welchem wenigstens ein Mittel gleichförmig verteilt ist, durch das sich die jeweilige Substanz beim Durchströmen des Filters im wesentlichen selektiv aus dem gasförmigen Medium entfernen läßt.

Die oben erwähnten Nachteile und weitere Mängel der bekannten Filtermaterialien lassen sich erfindungsgemäß nun durch ein wirksames und wohlfeiles Filtermaterial überwinden, das ohne Schwierigkeiten industriell hergestellt werden kann, und das aus einer porösen Grund- oder Gerüstsubstanz mit offenen durchgehenden Poren besteht, wobei sich in oder auf dieser Gerüstsubstanz reaktionsfähige oder katalytisch reaktionsfähige Substanzen, wie aktive Metallgruppen oder Metall-

030024/0770

verbindungen und/oder organische Verbindungen, und weiter auch Substanzen, wie Menthol oder therapeutisch wirksame Mittel, die mit dem mittels des Filtermaterials zu filternden Medium vermischt sind, in einfacher und genau reproduzierbarer Weise besonders gleichförmig verteilen lassen. Erfindungsgemäß kann man den Rauch ferner mit jeder gewünschten Substanz, wie einer wohlschmeckenden oder aromatischen Substanz, versetzen und die Zusammensetzung des Rauchs in bezug auf seinen Geschmack ausgleichen und einstellen.

Die aktiven Substanzen lassen sich in jeder gewünschten Weise an die Gerüstsubstanz binden, und zwar entweder vor, während oder nach der Vernetzungsreaktion, und zu diesem Zweck bedient man sich eines oder mehrerer Vernetzungsmittel, beispielsweise bifunktioneller Verbindungen, wie Epichlorhydrin, Dichlorhydrin oder Diepoxybutan, oder einer ionisierenden Strahlung. Die jeweilige aktive Substanz wird zweckmäßigerweise in einer Menge von 2 bis 50 %, vorzugsweise 5 bis 35 %, bezogen auf das Gewicht des Filtermaterials, zugesetzt, wobei die Verbindungen an die Gerüstsubstanz chemisch gebunden werden, beispielsweise an anionische Gruppen der Gerüstsubstanz oder des Ausgangsmaterials hierfür, oder auch durch Infiltration in die Gerüstsubstanz eingeführt werden. Es können auch Kombinationen dieser Bindungsmethoden angewandt werden. Porengröße und Gesamtcharakter lassen sich in Abhängigkeit von der Menge an in das Filtermaterial einzubringender aktiver Substanz und in Abhängigkeit von den Bedingungen, unter denen das Filtermaterial verwendet werden soll, durch geeignete Auswahl von Ausgangsmaterial und Vernetzungsgrad auf jeden gewünschten Wert oder auf einen Optimalwert einstellen.

Das vernetzte polymere Material kann ein hydroxylgruppenhaltiges vernetztes Polymer sein, zweckmäßigerweise ein ver-

030024/0770

netztes Kohlehydratpolymer, wobei eine vernetzte Polyhexose oder ein vernetztes Polyhexosederivat derzeit bevorzugt sind. Die Polyhexose oder das Polyhexosederivat kann ein natürliches oder synthetisches Kohlehydratpolymer, wie Cellulose, Stärke, Insulin, Dextran oder ein Gemisch hiervon, sein oder von solchen Polymeren abstammen.

Metalle, die erfindungsgemäß in erster Linie von Interesse sind, sind: Ca, Mg, Ba, Fe, Al, Cu oder die Übergangsmetalle, insbesondere die Übergangsmetalle Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo oder Pd, wobei sich die Auswahl des jeweiligen Metalls oder der jeweiligen Metalle für das Filtermaterial nach den für den jeweiligen Filterprozeß gewünschten besonderen selektiven Eigenschaften richtet. Unter Metall wird vorliegend direkt ein Metall oder auch eine entsprechende Metallverbindung verstanden. Erfindungsgemäß können daher Metalle oder Metallverbindungen ausgewählt werden, die sich auf spezielle schädliche Verbindungen in dem vom Filtermaterial zu filternden Medium derart katalytisch auswirken, daß diese schädlichen Verbindungen hierdurch zersetzt oder zu weniger schädlichen oder harmlosen Verbindungen vereinigt werden. Zu solchen in Tabakrauch vorhandenen schädlichen Verbindungen gehören Kohlenmonoxid und Cyanwasserstoff, sowie carcinogene Substanzen, wie Phenol, Catechol, Resorcin oder Benzopyren.

Ein erfindungsgemäßes Filtermaterial, das sich besonders zur Entfernung cadmiumhaltiger Verbindungen aus einem im wesentlichen gasförmigen Medium, insbesondere Tabakrauch, eignet, enthält als aktive Substanz wenigstens eine Calciumverbindung, zweckmäßigerweise in Form eines freien anorganischen Calciumsalzes, wobei das Calcium jedoch auch chemisch an anionische Gruppen, insbesondere Carboxylgruppen, Sulfonsäuregruppen oder Phosphorsäuregruppen, in der Gerüstsub-

030024/0770

stanz aus einem vernetzten Polymer gebunden sein kann. Die Menge an Calcium im Filtermaterial kann bis zu 2,5 bis 25 % des Gewichts des Filtermaterials betragen.

Ein erfindungsgemäßes Filtermaterial, durch das sich Kohlenmonoxid aus einem im wesentlichen gasförmigen Medium, insbesondere aus Tabakrauch, entfernen läßt, enthält zweckmäßigerweise Eisen und/oder Kupfer in oxidierten Form oder in Chloridform, wodurch das in dem durch das Filtermaterial strömenden Medium vorhandene Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxidiert wird.

Ein erfindungsgemäßes Filtermaterial zum Filtern von Tabakrauch enthält zweckmäßigerweise sowohl Calciumverbindungen als auch Eisen- und/oder Kupferverbindungen, wobei der Gehalt an Eisen und/oder Kupfer vorzugsweise mehr als ein Zehntel des Calciumgehalts ausmacht.

Das erfindungsgemäße Filtermaterial liegt vorzugsweise in Teilchenform aus vorwiegend kugelartigen Körnern oder Granulaten vor, wobei diese Teilchen beispielsweise die Form von Kügelchen oder Zylindern mit einer Querabmessung von 0,005 bis 3 mm haben, und wobei sich die Herstellung eines Filters, der aus diesem Filtermaterial besteht oder ein solches Filtermaterial enthält, mit einem gewünschten, vorbestimmbaren Strömungswiderstand durch geeignete Auswahl von Form und Größe der Kügelchen erleichtern läßt.

Das erfindungsgemäße Filtermaterial läßt sich in Kombination oder im Gemisch mit anderen üblichen Filtermaterialien einsetzen. Zu diesem Zweck kann man das erfindungsgemäße Filtermaterial beispielsweise mit Teilchen oder Granulaten eines Filtermaterials kombinieren oder vermischen, das lediglich aus einem vernetzten polymeren porösen Material und/

030024/0770

oder Teilchen oder Granulaten aus Aktivkohle, wie man sie durch Pyrolyse und Aktivierung des obigen Filtermaterials unter Einschluß der aktiven Substanz erhält, besteht. Die oben erwähnten Zusätze lassen sich zur Ergänzung der Eigenschaften des Filtermaterials verwenden, beispielsweise zur Einstellung des gesamten Adsorptionsvermögens des Filtermaterials sowie seiner hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften. Die letztgenannten Eigenschaften lassen sich durch geeignete Auswahl von unter anderem der Zusammensetzung der Gerüstsubstanz verändern oder entsprechend einstellen.

Die wesentlichen Ziele, die durch den erfindungsgemäßen Filter oder das erfindungsgemäße Filtersystem erreicht werden sollen, welche sich zur Behandlung gasförmiger Medien, und insbesondere zur Behandlung entsprechender Aerosole, verwenden lassen, und zwar vorallem innerhalb des beschränkten Volumens, das beispielsweise in einem Zigarettenfilter verfügbar ist, sind folgende:

1. Entfernung schädlicher Substanzen aus entsprechendem Rauch.
2. Entfernung maßgeblicher Mengen an teerartigen Bestandteilen aus Rauch.
3. Entfernung vorbestimmter Mengen an Alkaloiden aus Rauch.
4. Entfernung störender Substanzen aus der Gasphase von Rauch.
5. Zurückhaltung genügender Mengen an Geschmack- und Aromasubstanzen im Rauch und gleichzeitige Verbesserung der Geschmacksqualität des Rauchs.

030024/0770

Die oben erwähnten wesentlichen Ziele der Erfindung werden durch folgende Maßnahmen erreicht:

Die teerartigen und teilchenförmigen Bestandteile werden aus dem Rauch entfernt, indem man für eine geeignet große Oberfläche sorgt, gegen die diese Bestandteile prallen können. Die bisher zu diesem Zweck bekannten Filterkonstruktionen sind in dieser Hinsicht unvollkommen, obwohl sie einen ausreichenden Saugwiderstand beibehalten. Der Großteil der bekannten Filterkonstruktionen auf Basis von Aktivkohle weist zwar an sich eine ausreichend große Filteroberfläche auf, wobei jedoch ein Teil der Filteroberfläche verhältnismäßig inaktiv ist, da eine große Anzahl der Poren dieser Kohleteilchen nicht in der erwünschten Weise von Oberfläche zu Oberfläche verläuft sondern nur Sacklöcher bildet.

Das erfindungsgemäße Filtermaterial sorgt für eine Reihe äußerst überraschender und positiver Effekte, die darauf zurückzuführen sind, daß das Trägermaterial Mittel enthält, durch welche reizende gasförmige Substanzen adsorbiert und/oder absorbiert und entfernt werden. Der Filter kann auch oberflächenaktive Mittel enthalten, die zu einer Entfernung toxischer Substanzen aus dem Rauch beitragen. Alkaloide und andere Bestandteile lassen sich durch geeignete chemische Reaktion mit im Filter vorhandenen Substanzen entfernen, wobei aus diesen Substanzen mit den Alkaloiden und den anderen Bestandteilen durch chemische Bindung Verbindungen gebildet werden, die in der Filterstruktur zurückgehalten werden. Als besonders geeignet hat sich eine Behandlung der Oberflächen granulatartiger Teilchen mit einer zur Bildung einer Oberflächenmembran geeigneten Substanz erwiesen, beispielsweise mit Celluloseacetat und dergleichen.

030024/0770



Besondere selektive Eigenschaften lassen sich auch erreichen, indem man einen bestimmten Prozentsatz der Teilchen oder Granulate des Filtermaterials oder der Zusätze des Filtermaterials mit einer semipermeablen Schicht aus organischem Material, beispielsweise einer Schicht aus Celluloseacetat, versieht.

Es ist bekannt, daß der reizende Einfluß auf die Muko- membran durch Zigarettenrauchen wenigstens teilweise darauf zurückzuführen ist, daß in der Gasphase Verbindungen vorhanden sind, wie Aldehyde, Sulfide oder Cyanowasserstoff. Mit dem erfindungsgemäßen Filter lassen sich nun wesentliche Mengen dieser Verbindungen entfernen. In beachtlicher Menge können damit auch Phenole und saure Materialien entfernt werden, die in Tabakrauch ebenfalls vorhanden sind und von denen die berechnigte Annahme besteht, daß sie ebenfalls schädlich sind.

Der erfindungsgemäße Filter stellt ein extensives Mittel zur physikalischen und chemischen Behandlung von Rauch dar, mit dem sich durch Entfernung saurer Bestandteile der pH-Wert regulieren und schädliche Substanzen fixieren oder binden lassen.

Ein entscheidender Faktor dabei ist, daß sich erfindungsgemäß die Konzentration der aktiven Substanzen und ihr gegenseitiges Mengenverhältnis in der Filtermatrix innerhalb eines breiten Bereichs abändern läßt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert.

030024/0770

### B e i s p i e l 1

Zur Herstellung eines Filtermaterials, durch das sich Cadmium aus Tabakrauch abtrennen läßt, geht man wie folgt vor:

Man schlämmt 100 g getrocknetes vernetztes chromatographisches Gel\* mit einer Teilchengröße in trockenem Zustand von 0,5 bis 0,75 mm und einer maximalen Quellfähigkeit von 5 ml/g in Wasser auf, indem man dieses Gel in 700 ml destilliertes Wasser bei einer Temperatur von 30°C sorgfältig einrührt und das Gel dann 5 Stunden stehen läßt. Sodann dekantiert man das überstehende Wasser (etwa 200 ml) und versetzt das Ganze mit einer solchen Menge einer 10 %-igen Calciumchloridlösung, die der Menge an dekantiertem Wasser entspricht. Im Anschluß daran rührt man das Gel zusammen mit der zugesetzten Calciumchloridlösung sorgfältig 2 Stunden und läßt hierauf alles 1 Stunde stehen, damit sich das Gel absetzen kann. Sodann wird die überstehende Lösung dekantiert, worauf man die abgesetzten Gelteilchen filtriert und trocknet, und zwar zuerst 24 Stunden bei 50°C, dann 10 Stunden bei 75°C und schließlich weitere 10 Stunden bei 85°C. Die erhaltenen Gelteilchen werden hierauf in einen Büchner-Trichter übertragen und abschließend bei unteratmosphärischem Druck und 40°C 1 Stunde getrocknet. Entsprechende Untersuchungen zeigen, daß die Kornform praktisch unverändert ist, während sich die Quellfähigkeit von ursprünglich 5 ml/g auf etwa 2 ml/g erniedrigt hat.

\*in Form eines vernetzten Stärkepolymers

### B e i s p i e l 2

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren behandelt man mehrere andere vernetzte Gele in Form von Teilchen mit etwa der gleichen Teilchengröße wie das bei Beispiel 1 ver-

030024/0770

wendete Gel, wobei diese Gele abweichend davon jedoch eine maximale Quellfähigkeit zwischen 5 und etwa 20 ml/g aufweisen. Durch diese Behandlung läßt sich die Quellfähigkeit derartiger Gele um etwa 50 bis 60 % erniedrigen.

Weitere Beispiele für erfindungsgemäße Ausführungsformen folgen.

Zur Untersuchung des Filtermaterials in bezug auf seine Fähigkeit zur Entfernung von Cadmium aus Zigarettenrauch werden folgende Untersuchungen durchgeführt.

In eine Anzahl Kunststofföpfe gibt man jeweils 1000 ml Erde. Die in jedem Topf befindliche Erde versetzt man mit radioaktivem  $\text{Cd}^{109}$  in Form des Chlorids in einer Menge, die etwa 50 Mikrocurie entspricht. In jedem Topf läßt man dann in einem Labortreibhaus aus entsprechenden Samenkörnern etwa 4 bis 6 Monate zwei Tabakpflanzen (Virginia) wachsen. Der auftretende Wasserverlust wird in entsprechenden Zeitabständen ergänzt, indem man die Töpfe durch Bewässern wieder auf ihr ursprüngliches Gewicht bringt. Verschiedene Teile der erhaltenen Tabakpflanzen werden getrennt geerntet und an der Luft getrocknet. Der mit  $\text{Cd}^{109}$  radioaktiv gemachte Tabak wird mit handelsüblichem Tabak unter einem Verhältnis von 1:10 verschnitten, und aus der erhaltenen Tabakmischung werden Zigaretten hergestellt, und zwar entweder unter Verwendung herkömmlicher Celluloseacetatfilter mit einem Gewicht von etwa 200 mg oder unter Einsatz von Filtern mit etwa dem gleichen Gewicht, die jedoch aus einem vernetzten Polyhexosederivat bestehen, das praktisch wie in Beispiel 1 beschrieben mit  $\text{Ca}_2\text{HPO}_4$  versetzt worden ist. Die maximale Quellfähigkeit dieses Filtermaterials beträgt etwa 4 ml/g.

030024/0770

Man bestimmt die Radioaktivität der in dieser Weise erhaltenen Zigaretten und verbraucht die Zigaretten dann jeweils unter gleichen Bedingungen in einer Rauchmaschine. Die Rauchmenge, die hierdurch als Nebenstrom verlorengelassen, und die somit nicht durch den Filter der entsprechenden Zigarette strömt, beträgt etwa 30 bis 35 %. Im Anschluß daran bestimmt man die Radioaktivität der Filter der verbrauchten Zigaretten unter Verwendung eines Well-Kristall-Isotopenzählers. Die hierbei erhaltenen Meßergebnisse gehen aus den folgenden Tabellen I und II hervor, in denen die Radioaktivitätswerte als Mittelwerte aus jeweils drei Analysen angegeben sind, und in denen die Nettoauszählungen die tatsächlichen Auszählungen minus der Auszählungen infolge der Untergrundradioaktivität sind.

Tabelle I

Radioaktivität von fünf Zigaretten, die  $\text{Cd}^{109}$  enthalten  
(Nettoauszählungen auf 100 Sek.)

Radioaktivität im Celluloseacetatfilter nach dem Ver-  
brauchen (Nettoauszählungen  
auf 100 Sek.)

15 892	720
15 172	450
14 236	729
13 783	307
12 978	567

(Untergrundradioaktivität:  
 $620 \pm 37$  Auszählungen auf 100 Sek.)

030024/0770

Tabelle II

Radioaktivität von fünf Zigaretten, die  $\text{Cd}^{109}$  enthalten

(Nettoauszählungen auf 100 Sek.)

Radioaktivität im erfindungsgemäßen Filter nach dem Ver-  
rauchen (Nettoauszählungen  
auf 100 Sek.)

13 768

12 978

11 234

11 701

12 503

12 675

7 805

8 672

6 078

7 362

8 117

7 018

(Untergrundradioaktivität:

678  $\pm$  37 Auszählungen auf 100 Sek.)

Die Rauchmenge, die als Nebenstrom verlorenggeht (normalerweise etwa 30 bis 35 Vol.-%), wird nicht analysiert, so daß zur Berechnung der Gesamtwirksamkeit dieser Filterkonstruktion natürlich eine Analyse der Zusammensetzung dieser Menge erforderlich ist.

Die aus den obigen Tabellen I und II hervorgehenden Versuchsergebnisse zeigen, daß der bekannte Celluloseacetatfilter in bezug auf eine Adsorption von Cadmium unwirksam ist, während das vorliegende calciumhaltige Filtermaterial diesbezüglich sehr wirksam ist. Die im Nebenstrom enthaltene Cadmiummenge ist nicht bestimmt worden. Anhand anderer Untersuchungen läßt sich jedoch sagen, daß diese Menge wenigstens etwa 30 % beträgt.

030024/0770

Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung lassen sich die Filter- und Strömungseigenschaften der vorliegenden neuen Filtersubstanz gewünschtenfalls weiter verbessern, indem man die Matrixpräparation oder die gebildeten Teilchen beispielsweise mit  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in wäßriger Lösung in geeigneter Konzentration versetzt oder infiltriert und während des Herstellungsverfahrens in geeigneter Weise  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  und/oder  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ , beispielsweise durch eine gesteuerte Hitzebehandlungsstufe, entfernt. Durch eine solche Maßnahme werden  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  in Gasform aus den Granulaten entfernt, wodurch äußerst poröse und dornenförmige Granulate gebildet werden, die über eine besonders gute Gaspermeabilität verfügen und gleichzeitig ein ausreichend hohes Filtervermögen beibehalten. Statt der oben angegebenen Ammoniumverbindung können auch andere Salze oder Verbindungen verwendet werden, wie Ammoniumcarbonat,  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ , Ammoniumphosphat oder  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ . Durch eine derartige Infiltration und durch Auswahl geeigneter, leicht verflüchtigbarer Substituenten lassen sich Filtergranulate mit einer großen und vorbestimmbaren variablen Innenstruktur bilden. Durch Verwendung von Ammoniumcarbonaten kann man beispielsweise den Temperaturgradienten und die Druckbedingungen während der Hitzebehandlung steuern und hierdurch die Verdampfung von Gas entsprechend regeln, wodurch sich die Porosität und somit auch die Gaspermeabilität des Filtermaterials um bis zu 200 % erhöhen läßt.

Eine besondere Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Filtersubstanz besteht aus einer Trägersubstanz aus einem vernetzten Polymer, wobei diese Trägersubstanz über einen niedrigen Saugwiderstand verfügt und eine große und wirksame Filteroberfläche für katalytisch wirksame Redoxgruppen aufweist, nämlich für Reduktions-Oxidations-Systeme. Das hierbei verwendete katalytisch wirksame Reduktions-Oxidations-System

030024/0770

kann beispielsweise aus Eisen- und Kupferverbindungen bestehen.

### B e i s p i e l 3

Vernetzte Gele der in den Beispielen 1 und 2 beschriebenen Art versetzt man mit solchen Mengen an Eisen- und/oder Kupferverbindungen, daß sich beim fertigen Filtermaterial ein Gehalt an Fe und/oder Cu in katalytisch wirksamer Form von 15 Gew.-% des Calciumgehalts ergibt.

Entsprechende Untersuchungen mit Zigarettenrauch von Zigaretten gemäß obigen Tabellen I und II, bei denen man den Zigarettenrauch durch ein derartiges Filtermaterial filtriert, zeigen eine Erniedrigung des Kohlenmonoxidgehalts von im Mittel 50 bis 55 % im Vergleich zum Kohlenmonoxidgehalt des Rauchs entsprechender Zigaretten mit den bekannten Celluloseacetatfiltern. Praktisch zu den gleichen Ergebnissen gelangt man auch, wenn man den Gehalt an Ca im Filtermaterial wegläßt.

Bei einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird in das poröse Material aus dem vernetzten Polymer eine bestimmte Anzahl an Sulfhydrylgruppen eingeführt, wobei das hierzu verwendete Polymermaterial beispielsweise auf Stärke, Cellulose, Dextran und/oder ihren an den Hydroxylgruppen alkylierten, veresterten oder verätherten Derivaten besteht. Diese Ausführungsform wird anhand der folgenden Beispiele erläutert. Mittels solcher Sulfhydrylgruppen lassen sich an das Filtermaterial Gerüstverbindungen binden, die schädliche Bestandteile binden können, welche beispielsweise in Zigarettenrauch vorhanden sind, der durch das Filtermaterial strömt.

030024/0770

Bei einer besonders geeigneten Ausführungsform der Erfindung, die einen überraschend guten Filtereffekt ergibt, ist die vernetzte Filtersubstanz beispielsweise mit 2-Hydroxyalkylgruppen oder sonstigen Gruppen substituiert, die zu einer Verbesserung des lipophilen Charakters des fertigen Filtermaterials führen, wodurch sich ein Filtermaterial mit guten Filtereigenschaften, niedrigem Säugwiderstand und besserem lipophilen Charakter ergibt, so daß dieses Filtermaterial hydrophobe Verbindungen aus beispielsweise Zigarettenrauch, der durch das Filtermaterial strömt, aufnehmen kann.

Bei einer weiteren geeigneten Ausführungsform der Erfindung ist in die Filtersubstanz des Filters, bei der es sich um eine granulatartige Form mit einer mittleren Teilchengröße zwischen etwa 50 und 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise etwa 100 und 300  $\mu\text{m}$ , handelt, ein Trinatriumorthophosphat infiltriert, indem man die Granulate in einer wäßrigen Lösung von Trinatriumorthophosphat mit einer Temperatur von 20°C aufschlämmt, trocknet und dann bei der Herstellung entsprechender Rauchwaren verwendet. Durch diese Ausführungsform lassen sich aus Zigarettenrauch in besonders guter Weise saure und phenolische Bestandteile entfernen.

#### B e i s p i e l 4

Es werden entsprechende Filterstücke mit einer Länge von 15 mm und einem Gewicht von etwa 200 mg hergestellt. Die Filterstücke bestehen aus gleichen Teilen des Celluloseacetataus und einer erfindungsgemäßen körnigen Filtersubstanz, die mit Trinatriumorthophosphat gesättigt worden ist, und die in dieser Weise erhaltenen Filterstücke werden an entsprechenden Versuchszigaretten befestigt. Die erhaltenen Zigaretten werden dann in einer Rauchmaschine, die auf zwei

030024/0770



Züge mit einer Dauer von 2 Sekunden je Minute eingestellt ist, verraucht. Das Rauchvolumen bei jedem Zug beträgt 35 ml. Die Menge an verflüchtigbaren Phenolen, die aus dem Rauch beim Durchströmen eines solchen Filters entfernt wird, wird entsprechend berechnet und mit der Menge an Phenolen verglichen, die unter Verwendung von Filtern aus lediglich etwa 200 mg Celluloseacetattau entfernt wird, wenn in der gleichen Weise ähnliche Zigaretten verraucht werden. Bei den Trinatriumorthophosphat enthaltenden Filtern erhöht sich die Entfernung an Phenolen auf 35 bis 44 %.

Durch die Möglichkeit, die Menge an wirksamer Komponente im quervernetzten Material, in dem die aktive Komponente gleichförmig verteilt ist, im voraus zu garantieren und zu steuern, lassen sich Filtereffekte erzielen, die in der Praxis bisher nicht möglich gewesen sind. Die wirksame Komponente kann ferner auch aus einer Alkalimetallverbindung oder einer Erdalkalimetallverbindung bestehen, durch die sich die Menge an störenden Substanzen und die Gesamtmenge an Teer, beispielsweise bei Zigarettenrauch, erniedrigen läßt.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die vernetzte Filtersubstanz beispielsweise mit einer aromatischen Substanz oder einem anderen erwünschten Zusatz substituiert oder versetzt, wie einem Einschlußkomplex, der eine Trägergruppe und/oder eine Trägerverbindung und/oder eine aromatische Substanz enthält, aus der die zugesetzte aromatische Substanz beim Rauchen freigegeben wird, wenn der Tabakrauch durch den Filter strömt.

Das erfindungsgemäße teilchenförmige Filtermaterial hat eine geeignete Teilchengröße, die im allgemeinen vorwiegend etwa 10 bis 800  $\mu\text{m}$ , und vorzugsweise vorwiegend etwa 50 bis

400  $\mu\text{m}$ , beträgt. Eine Teilchengröße zwischen 50 und 300  $\mu\text{m}$  führt zu den besten Ergebnissen, wobei hier natürlich auch in Abhängigkeit von den Anteilen der einzelnen anderen möglichen Bestandteile Abänderungen erwünscht sein können, beispielsweise in Abhängigkeit von der Art der jeweiligen Celluloseacetatfaser oder der als Filtermaterial vorhandenen Aktivkohle. Bei bestimmten Filterkonstruktionen haben sich daher Teilchengrößen zwischen 0,1 und 2 mm als geeignet erwiesen.

Die modifizierbare erfindungsgemäße Trägermatrix besteht aus einem vernetzten polymeren Trägermaterial in Form einer vorsteuerbar quellfähigen Matrix, die ein vorquellfähig dimensioniertes und gleichförmig verteiltes offenporiges kapillarartiges Porensystem in einem dreidimensionalen Netzwerkmaterial, nämlich der Trägermatrix, bildet, wobei sich die Poren von Oberfläche zu Oberfläche erstrecken und wobei die Quellfähigkeit der Trägermatrix variabel zwischen beispielsweise etwa 2 und 50 ml, vorzugsweise 3 und 20 ml, pro Gramm trockener Filtermasse betragen kann, und wobei diese Filtermasse zusammen mit wenigstens einer aktiven Substanz, die darin praktisch gleichförmig verteilt ist, zum Filtern gasförmiger Medien verwendet wird.

Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf die oben angegebenen Beispiele beschränkt, sondern sie kann innerhalb der angegebenen allgemeinen Lehre in üblicher Weise abgewandelt werden. So kann man das entsprechende Filtermaterial beispielsweise auch mit Zusätzen versetzen, die den pH-Wert des durch den Filter strömenden Mediums auf einen gewünschten Wert einstellen.

030024/0770

Als entscheidend ist im folgenden Zusammenhang anzusehen,  
daß sich das erfindungsgemäße Filtermaterial insbesondere  
in bezug auf die Konzentration und den gegenseitigen Anteil  
an Wirksubstanzen innerhalb breiter Grenzen abwandeln läßt.

030024/0770